

УДК 552.08:903-03

В.И. Купенко (канд. г.-м. наук, доц.)¹, И.В. Исаева²

¹ Донецкий национальный технический университет, г.Донецк, Украина, ² Донецкий институт социального образования, г.Донецк, Украина

Новые данные исследования остатков чёрно-металлургического производства археологического памятника Выдылыха (Подонцовые)

В статье рассматриваются результаты минералогического, рентгеноструктурного и химического исследований остатков чёрно-металлургического производства археологического памятника Выдылыха (с.Богородичное Славянского района Донецкой области). Сделаны предположения о способах выплавки железа, источниках рудного сырья.

Ключевые слова: археологический памятник, чёрно-металлургическое производство, минералогический анализ, рентгеноструктурный анализ, химический анализ.

Одним из немногих комплексных археологических памятников в Донецкой области с частотой культурно-хронологических горизонтов от каменного века до исторической современности является урочище Выдылыха Славянского района. Масштабные стационарные археологические раскопочные работы, проведенные в 2004-2010 гг. совместной археологической экспедицией Донецкого национального университета, Донецкого областного краеведческого музея и Святогорского историко-архитектурного заповедника под руководством доцента ДонНУ А.В.Колесника, показали чрезвычайную важность этого памятника для решения ряда научных проблем [1]. Большой интерес представляют позднепалеолитические находки, слои бронзового века, средневековый материал.

Урочище Выдылыха расположено на правом берегу р.Северского Донца в 3 км к северо-западу от с.Богородичное Славянского района и представляет собой достаточно крупную мысовидную площадку размером около 200x150 м, ограниченную почти по всему периметру заболоченными старицами и заросшими лесом склонами правого коренного берега Северского Донца.

Благодаря своему удобному расположению и наличию различных ресурсов, площадка заселялась человеком в древности и средневековые множество раз. Сбор подъемного материала и неоднократная шурфовка показали наличие здесь находок каменного века, бронзового века, раннего железного века, раннего средневековья. Как было установлено предварительными работами Колесника А.В., Кравченко Э.Е., Цимиданова В.В., Хозина С.Р., Кузина В.И., разновременный материал концентрируется на разных участках площадки. Материал раннего средневековья (пеньковская культура) локализован на юго-восточных частях террасовой площадки. Здесь были обнаружены многочисленные артефакты чёрной металлургии, что позволяет считать Выдылыху раннесредневековым памятником железопроизводства, относящегося к пеньковской культуре [2].

В пределах раскопа найдено около двух тысяч образцов железного шлака, которые сосредоточены преимущественно у внешних (склоновых) границ пеньковского поселка. По планиграфическим признакам археологи считают, что мастерская по выплавке железа находилась у внешнего восточного края поселка. Выраженное скопление крупных кусков шлаков найдено в одном из квадратов раскопа на глубине 0.4-0.5 м, а в соседнем квадрате обнаружено крупное скопление золисто-пепельной массы мощностью до 15 см без четких планиграфических границ. Известно, что у населения пеньковской культуры железоделательное производство имело характер домашнего промысла, т.е. располагалось почти в каждом поселке.

Технологическая основа плавки железа у пеньковского населения среднего течения Северского Донца изучена на примере соседнего с ур. Выдыхах поселения пеньковской культуры в ур. Старица (противоположный берег реки, в 1.5 км по прямой) [3]. По полученным результатам петрографических и химических анализов остатков железоплавильного производства авторы приходят к выводам об использовании двух технологических приемов получения железа: в специализированных печах (горнах) и в горшках, используемых в качестве тиглей, что подтверждается присутствием в раскопе высоко- и низкотемпературных шлаков. Кроме того, в пределах поселения обнаружены места залегания железистого песчаника и остатки карьерных работ. Предполагается, что они могли служить источником руды. Таким образом, представляет интерес проведение исследований шлаков поселения Выдыхах для уточнения технологии получения железа на основе сопоставления артефактов двух близких по возрасту и расположению металлургических пунктов – Выдыхах и Старица.

Об обработке железа на поселении Выдыхах в раннем средневековье свидетельствуют следующие находки: кусок обработанной железной крицы в виде свернутой в пакет и прокованной полосы, рассеченной зубилом на отдельные секции, служившие сырьевой заготовкой для последующей кузнечной переработки; редкие кузнечные инструменты (небольшой асимметричный молот), а также сама продукция кузнецкого промысла – железные изделия различного функционального назначения (два крупных желобчатых тесла, две мотыжки с широкими выпуклыми лезвиями, две петли от котлов, обломок дужки от котла, шило, «ключ» с петлей для связки, обломок блесны, типичные железные ножи с удлиненным треугольным клинком, железные стержни с круглым и квадратным сечением).

Для изучения остатков производства черного металла в поселении Выдыхах из всей коллекции шлаков по внешним признакам было выделено несколько разновидностей и дано их детальное макроскопическое описание. При этом учитывались: характер поверхности, удельный вес, плотность, пористость, состав [4]. Визуально четких различий между отдельными группами шлаков не наблюдается, в одном образце иногда встречается несколько их типов.

1. Железные шлаки ("крица") с различным характером поверхности (ноздреватой, морщинистой, почковидной), в разной степени окисленной. Плотные, тяжелые образцы на свежем сколе темно-серые, с металловидным блеском, в центральной части более плотные, в основном, микропористые (рис. 1а). Приповерхностная пузыристая корочка толщиной 4-5 мм участками содержит значительную примесь мелко- и среднезернистого прозрачного сероватого кварца. Местами шлак окисляется (лимонитизируется), приобретая желтовато-бурый цвет. Такие шлаки по внешнему облику напоминают выплавленное железо, поэтому до точной диагностики условно названы крицей.

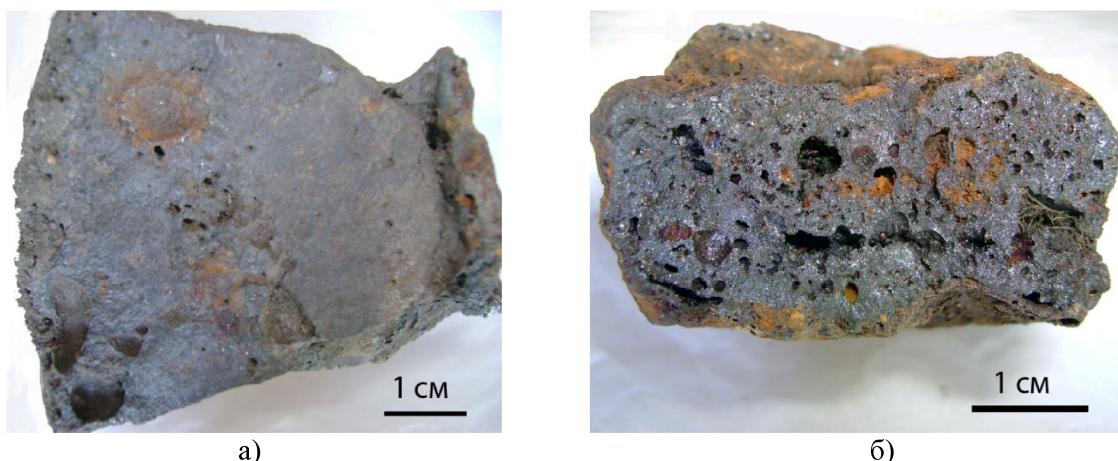


Рис. 1. Железные шлаки: а – на свежем сколе темно-серые, с металловидным блеском, плотные, тяжелые; б – на свежем сколе темно-серые с металловидным блеском, зернистые, хрупкие, пористые, с желтовато-буровой поверхностью (сильно окисленные).

2. Железистые шлаки с ноздреватой, морщинистой или почковидной поверхностью, на свежем сколе темно-серые с металловидным блеском, участками желтовато-буровой и вишневово-

коричневой окраски (окисленные), хрупкие, пористые, с параллельно-ребристой структурой (рис. 1б).

3. Железистые шлаки сильно пузыристые (пористость 60-70%), коричневато-темно-серые (окисленные), на более плотных участках с металловидным блеском и микропористостью, с расплывчатыми контурами обломков. В шлаке значительна примесь желтого мелко- и среднезернистого кварцевого материала. На поверхности отмечается корка серого, желтовато-серого мелко- и среднезернистого прозрачного и молочно-белого кварцевого материала толщиной около 5 мм.

4. Железные шлаки ("крица") округлой формы, повторяющие форму горшка, с поверхности окисленные, покрыты желтовато-буровой окисной пленкой. На свежем сколе темно-серые с металловидным блеском, тяжелые, мелкопористые, встречаются и плотные участки.

5. Железно-силикатные шлаки с почковидной поверхностью. Преобладает силикатная составляющая из спекшегося мелко- и среднезернистого кварца светло-серого, буровато-серого цвета, сильно пузыристая. Участки железистого шлака на свежем сколе темно-серые с металловидным блеском, с корольками железа, мелкопористые.

6. Силикатные шлаки зеленовато-серого цвета, пористые. Основная масса состоит из спекшихся зерен кварца средней размерности. В шлаках наблюдаются обломки красноцветных мелкозернистых кварцевых песчаников размером 1,5x0,5 см с гидроокислами железа.

7. Обожженная керамика со шлаковой корочкой (крусткой) темно-серого цвета, с металловидным блеском, толщиной 3-4 мм.

Для определения технологических параметров металлургического процесса были выполнены силикатный, рентгенографический анализы немагнитной составляющей металлизированной руды и спектральный анализ собственно рудной компоненты. Данные химического анализа, приведенные в таблице 1, указывают на резкое отличие шлаковой составляющей изученной руды от продуктов современной черной металлургии по содержанию кальция и магния, составляющих соответственно сотые доли и десятки процентов.

Табл. 1. Химический состав немагнитной составляющей металлизированной руды

Содержание компонентов, %	№ образцов	
	В-12	В-14
SiO ₂	17.02	14.00
Fe ₂ O ₃	71.50	78.50
Al ₂ O ₃	10.80	5.00
Ca ²⁺	0.02	отсутств.
Mg ²⁺	0.48	0.24
CaO _{своб.}	отсутств.	отсутств.
Сумма	99.32	97.74

Примечание: анализ выполнен в лаборатории технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов ДонНТУ.

Спектральный анализ показал незначительное присутствие цветных и черных, за исключением железа, металлов, что дает определенную информацию о возможном источнике исходной руды (табл. 2).

Минералогический анализ предполагаемой исходной и металлизированной руды проведен с применением методов рудной микроскопии и углепетрографии. Использовался рудный поляризационный микроскоп МИН-9 с микрофотометрическим устройством ФМЭ-1. Рудные, шлакообразующие и углеродсодержащие компоненты определялись по ряду оптических признаков (отражательная способность, цвет, двоотражение, эффекты поляризации, внутренние рефлексы), по микротвердости и кристалломорфологическим особенностям минералов.

Разнообразие облика образцов металлизированной руды определяется меняющимися в широких пределах пористостью, концентрацией магнетита, а также объемной долей корок и включений шлакообразующих компонентов (рис. 2).

Из минералов, образовавшихся в процессе твердофазного и жидкофазного преобразования руды при плавке, кроме магнетита FeFe₂O₄, установлены оксиды: вюстит Fe₁₄O₁₅, герцинит FeAl₂O₄; силикаты: ферросилит Fe₂Si₂O₆, клиноферросилит Fe₂Si₂O₆, фаялит Fe₂SiO₄. Присутствует

также алюмосиликатное стекло. Кварц SiO_2 , встречающийся только на внешней поверхности образцов, и непосредственно с рудой не связанный, является инертной фазой.

Табл. 2. Содержание металлов в металлизированной руде, шлаке и породах (в %)

№ пробы	Наименование образцов	Cr	Pb	Cu	Ni	Zn	Co	Fe
B-2	Металлизированная руда	1,1	0,001	0,006	0,015	0,002	0,005	52,3
B-13	Металлизированная руда с корольками выплавленного железа	0,9	0,006	0,009	0,033	0,012	0,013	42,0
B-16	Керамика со шлаковой корочкой (крустой)	0,5	0,003	0,006	0,007	0,004	0,002	24,2
B-4/1	Шлаки силикатные	0,05	0,0007	0,004	<0,001	0,001	не обнар.	1,6
B-19	Красноцветные песчано-алевролито-глинистые породы	0,9	0,002	0,004	<0,001	0,011	не обнар.	34,6
B-20	Красноцветный песчаник с гидроокислями железа в цементе	0,1	0,0004	0,005	0,003	0,009	не обнар.	3,9

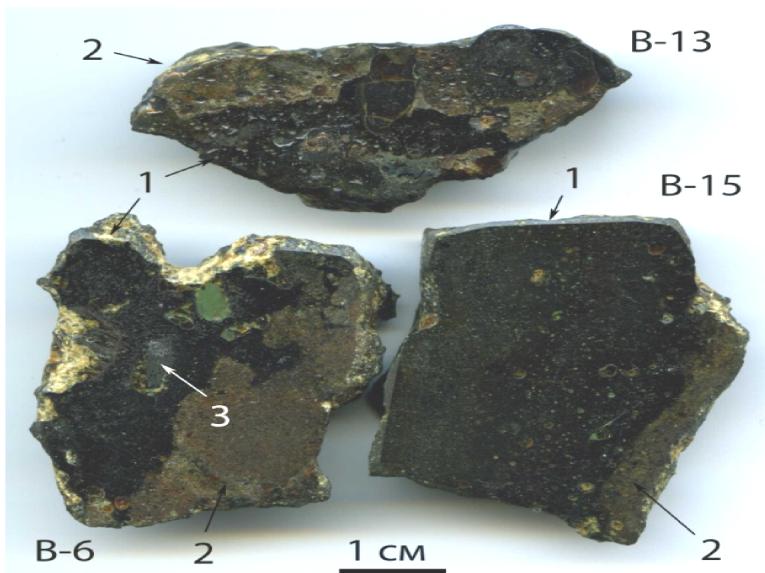


Рис. 2. Типичные образцы (аншлифы) металлизированной руды (1) со шлаковыми включениями и корками (2), с частично использованным углем (3).

Магнетит FeFe_2O_4 постоянно присутствует среди шлакообразующих компонентов, образуя более или менее плотную сеть дендритов, местами сливающуюся в сплошную зернистую массу. Такая форма выделения характерна для продуктов кристаллизации из расплава (рис. 3б, 3в). Типичная для изученных образцов доля магнитной фракции, представленной магнетитом, колеблется от 48 до 56%.

Бюстит $\text{Fe}_{14}\text{O}_{15}$ по оптическим свойствам весьма близок к магнетиту; отличается несколько меньшей отражательной способностью. Образует мелкие изометричные включения в рудных минералах и силикатах.

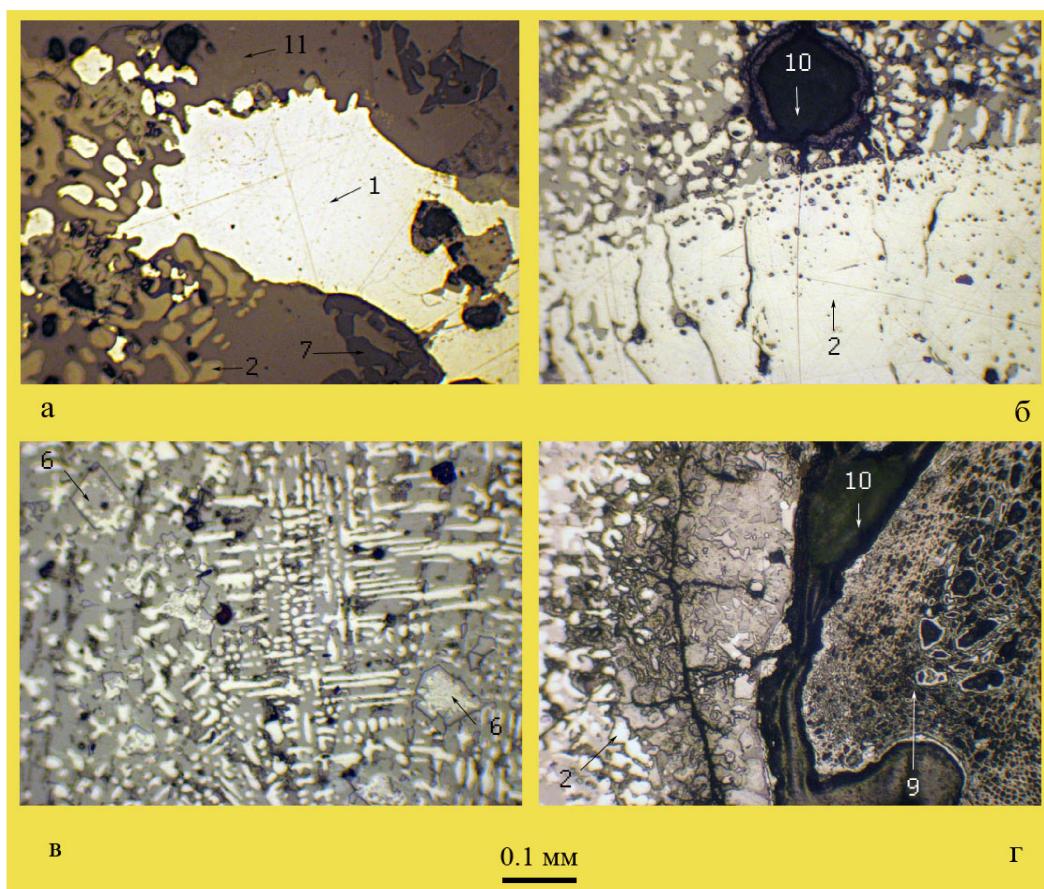


Рис. 3. Руда, metallизованная в жидкотекучем состоянии: а – замещение металлом дендритов магнетита (2), реликты флюса, представленного органогенным карбонатом (7), шлакообразующие компоненты (ШК) в тонкокристаллическом и стекловидном состоянии (11); б, в – сплошные скопления и дендриты магнетита в массе ШК (11), кристаллы фаялита (6); г – частично использованный древесный уголь (9), каналы циркуляции газов (10). Отраженный свет.

Герцинит $FeAl_2O_4$ образует изоморфные смеси с магнетитом $FeFe_2O_4$. По оптическим свойствам приближается к силикатам железа, с которыми он кристаллизовался одновременно. На рис. 4б заметно зональное строение кубического кристалла герцинита, связанное с изменением состава минерала в процессе роста.

Шлакообразующие компоненты – силикаты: ферросилит $Fe_2Si_2O_6$, клиноферросилит $Fe_2Si_2O_6$, фаялит Fe_2SiO_4 – заполняют пространство между дендритами магнетита вследствие более поздней кристаллизации. Они представлены ограненными кристаллами (рис. 4а-в). Их размеры, зависящие от имеющегося свободного пространства, меняются от 0.3 мм до долей микрон. В свою очередь, промежутки между ними заполняет алюмосиликатное стекло.

Карбонаты представлены органогенным кальцитом $CaCO_3$, входящим в состав раковин гастропод (рис. 4а). Их обломки являются остатками флюса, в качестве которого, вероятно, использовался мел или известняк.

Кварц встречается в виде трещиноватых окатанных зерен, сцементированных пористой массой шлакообразующих компонентов (рис. 4г). По-видимому, руда в вязко-пластическом состоянии контактировала с песком, цементируя его.

Результаты минералогического анализа согласуются с данными рентгенографических исследований (табл. 3).

Кроме керамики и остатков производства железа в раскопе найдено несколько сотен обломков различных пород разного размера. Каменный материал представлен известняками, гравелитами, разнообразными песчаниками, кварцем. Известняки попадались практически во всех квадратах раскопа, иногда образуя скопления. Выявить какую-то закономерность и системность в расположении обломков в раскопе не удалось.

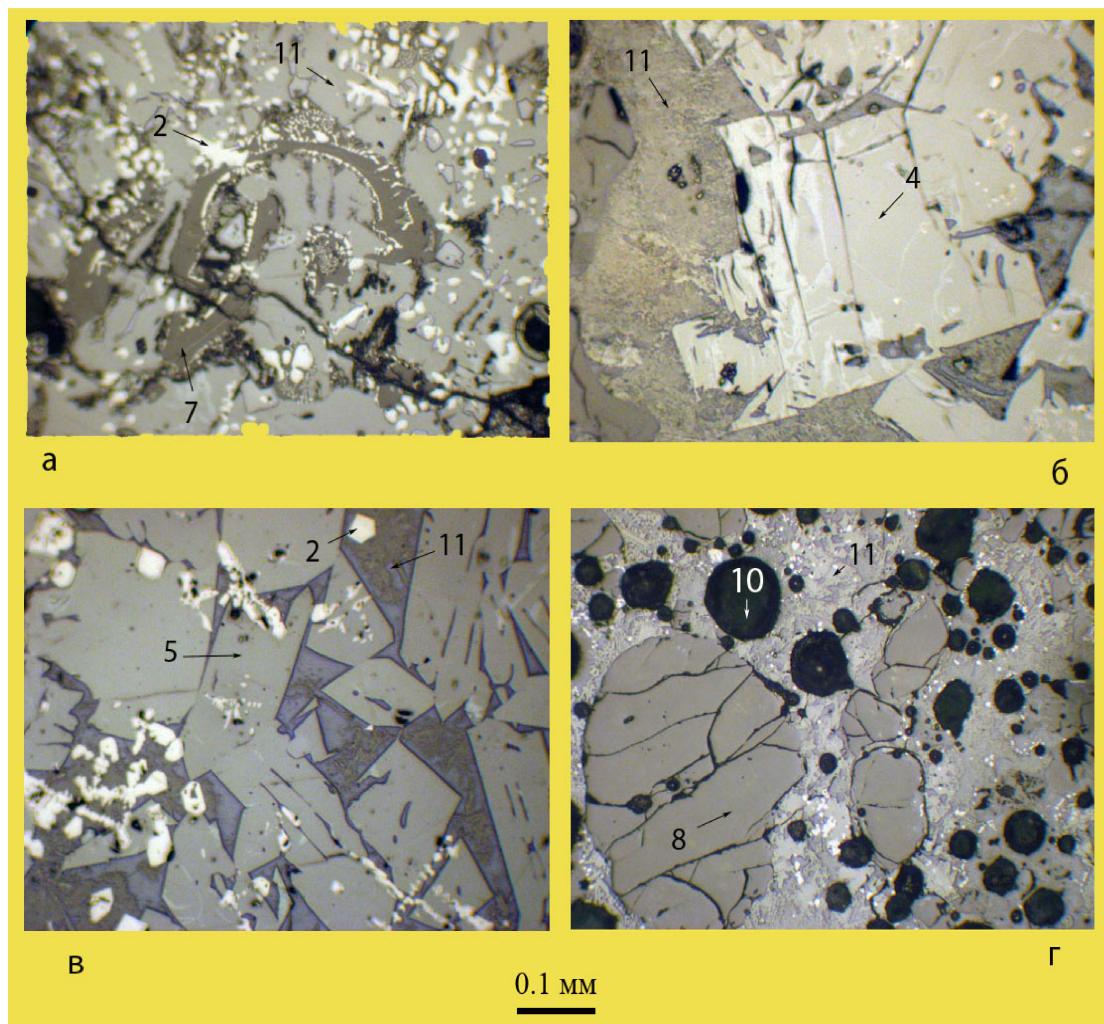


Рис. 4. Шлакообразуючі компоненти: а – релікти флюса, представленого обломками карбонатних раковин гастропод (7), дендрити магнетита (2) и кристалли силикатів в стекловидній масі шлакообразуючих компонентів (ШК) (11); б, в – кристалли герциніту (4), ферросиліту (5) і фаяліту в масі ШК (11); г – тріщиноваті окатані зерна кварца (8), скементовані пористою масою ШК (11).
Отражений світ.

Среди всех встреченных обломков пород представляют интерес как возможное рудное сырье красноцветные разности пород, содержащие гидроксиды железа – переслаивание песчано-алевролито-глинистых пород и песчаники с содержанием железа соответственно 34,6% и 3,9%. Вероятно, красноцветный песчаник, содержащий незначительное количество железа, не мог служить рудой для его выплавки, а песчано-алевролито-глинистые породы представляют богатую легкоплавкую руду (гидроокислы железа). Обломки рассеяны по всей площади поселения, не образуя каких-либо скоплений, которые бы указывали на массовое их использование. На поселении и поблизости от него не обнаружено коренных обнажений подобных пород. Но, вероятнее всего, древние металлурги не транспортировали руду издалека, а применяли местное сырье. Поэтому в дальнейшем необходимо продолжить поиски выходов и участков добычи красноцветных пород или бурых железняков вверх и вниз по течению р.Северский Донец и в радиальных направлениях от поселения.

Заключение. Особенности структуры агрегатов первичных минералов свидетельствуют об их кристаллизации из жидкно-пластичного железо-силикатного расплава. Аналогичные структуры и подобные минералы отмечаются в современных железорудных агломератах и других продуктах черной металлургии, условия формирования которых известны [6, 7].

Табл. 3. Результаты рентгенографических исследований немагнитной фракции металлизированной руды (образцы B-12 и B-14)

B-12		Вюстит		Герцинит		Ферросилит		Клиноферросилит		Фаялит	
I,%	d, Å	I,%	d, Å	I,%	d, Å	I,%	d, Å	I,%	d, Å	I,%	d, Å
35	3.56									80	3.55
30	3.05					100	3.21	100	3.035		
70	2.851			58	2.884	75	2.892	55	2.909	90	2.828
30	2.646							63	2.603		
30	2.591					50	2.577				
100	2.520					55	2.504			100 70	2.501 2.565
65	2.483	70	2.476	100	2.459						
20	2.412							53	2.408		
30	2.316										
95	2.158	100	2.146							51	2.161
30	1.824										
50	1.783									90	1.777
85	1.526	80	1.518	41 50	1.570 1.442					70	1.523
25	1.087										
25	1.079	10	1.074								
40	1.030										
35	0.999										
30	0.980										
25	0.978	10	0.985								
50	0.950										
30	0.942										
25	0.924										
B-14		Вюстит		Герцинит		Ферросилит		Клиноферросилит		Фаялит	
I,%	d, Å	I,%	d, Å	I,%	d, Å	I,%	d, Å	I,%	d, Å	I,%	d, Å
35	3.56									80	3.55
30	3.05					100	3.21	100	3.035		
70	2.851			58	2.884	75	2.892	55	2.909	90	2.828
30	2.646							63	2.603		
30	2.591					50	2.577				
100	2.520					55	2.504			100 70	2.501 2.565
65	2.483	70	2.476	100	2.459						
20	2.412							53	2.408		
30	2.316										
95	2.158	100	2.146					51	2.161	51	2.161
30	1.824										
50	1.783									90	1.777
85	1.526	80	1.518	41 50	1.570 1.442					70	1.523
25	1.087										
25	1.079	10	1.074								
40	1.030										
35	0.999										
30	0.980										
25	0.978	10	0.985								
50	0.950										
30	0.942										
25	0.924										

Примечание: эталонные рентгенограммы приведены по [5].

Предполагаемая руда (бурые железняки) последовательно испытывали дегидратацию и твердофазовое восстановление, а затем жидкофазовый процесс с использованием восстановителей CO и H₂ – продуктов газификации древесного угля. В качестве флюса применялся мел или известняк. Установленная нами последовательность формирования минералов согласуется с

температурой кристаллизации: магнетит – 1583°C, вюстит – 1424°C, фаялит – 1205°C. В исследованных образцах восстановление прошло не полностью; стадия крицы не достигнута. Вероятная причина – недостаточное количество угля и флюса. Отсутствие в металлизованной руде карбидов железа свидетельствует в пользу такого предположения. Кварц также отсутствует среди рудных минералов. Положение окатанных и трещиноватых зерен кварца в образцах, скорее всего, указывает на соприкосновение железо-силикатного расплава с песком.

Наличие в металлизированной руде высокотемпературных минералов свидетельствует о возможности применения для выплавки металла в поселении Выдышах специализированных печей – горнов.

Авторы выражают благодарность Е.П. Бахтаровой за палеонтологические определения, Каменеву В.И. за выполнение рентгенографических анализов, Колеснику А.В. за предоставленные материалы.

Бібліографічний список

1. Колесник А.В. Проблемы исследования комплексного памятника археологии Выдышах на Северском Донце 2004-2006 экспедицией Донецкого Национального университета / А.В. Колесник // Історичні і політологічні дослідження. – 2007. - 1/2 (31/32). – С. 198-202.
2. Отчет об археологических исследованиях в Донецкой области совместной экспедицией ДонНУ, Донецким областным краеведческим музеем и Святогорским историко-археологическим заповедником 2006 г. / А.В.Колесник, С.Р.Хозин, А.В.Кондратьев и др. – К.: Ин-та археологии НАН Украины, 2006.
3. Колода В.В. Памятник железопроизводства у с.Богородичное Донецкой области / В.В.Колода, А.В.Кущенко, М.Л. Швецов // Донецкий археологический сборник. - 2004. - Вып. 11. – С. 145-155.
4. Ісаєва І.В. Геологіческі аспекти изученія древних чернометаллургических шлаков поселенія Выдышах (Подонців'я) / І.В.Ісаєва, В.А.Ісаев, А.Ф.Титова // Сучасні тенденції наукової парадигми географ. освіти України. – 2008. – С.41-49.
5. Handbook of Mineralogy. Mineral Data Publishin, 2001. - <http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/>
6. Малышева Т.Я. Петрография железорудного агломерата / Т.Я. Малышева. – М.: Наука, 1969. – 172 с.
7. Минеральный состав и агломерация железосодержащих металлургических шламов / В.В.Иванченко, М.И.Котляр, В.И.Шатоха. – Кривой Рог: Изд. центр КТУ, 2007. – 142 с.

© Купенко В.И., Ісаєва І.В., 2011

Стаття надійшла до редакції 02.07.2011.

В.І. КУПЕНКО¹, І.В. ІСАЄВА²

¹ Донецький національний технічний університет, м.Донецьк, Україна, ² Донецький інститут соціальної освіти, м.Донецьк, Україна

НОВІ ДАНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛИШКІВ ЧОРНО-МЕТАОУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА АРХЕОЛОГІЧНОЇ ПАМ'ЯТКИ ВІДИЛИХА (ПОДОНЦОВ'Я)

В статті розглядаються результати мінералогічного, рентгеноструктурного і хімічного досліджень залишків чорно-металургійного виробництва археологічної пам'ятки Відилиха (с.Богородичне Слав'янського району Донецької області). Зроблено припущення про способи виплавки заліза, джерела рудної сировини.

Ключові слова: археологічна пам'ятка, чорно-металургійне виробництво, мінералогічний аналіз, рентгеноструктурний аналіз, хімічний аналіз.

V.I. KUPENKO¹, I.V. ISAEVA²

¹ Donetsk national technical university, Donetsk, Ukraine, Donetsk institute of social education, Donetsk, Ukraine

NEW RESULTS OF RESEARCH FROM REMNANTS OF BLACK METAL PRODUCTION OF ARCHAEOLOGICAL VYDYHA SITE (PODONTSOV'E)

The article is consider to new results of mineralogical, X-ray diffraction and chemical studies of ferrous-melt production remainders of early-medieval Vydylyha settlement (village Bogorodichnoye, Slavyansk district, Donetsk region). The suggestions about the technologies of iron melting and ore raw material sources were made.

Keywords: remainder, ferrous-melt production, mineralogical study, X-ray diffraction study, chemical study.